

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-172495
(43)Date of publication of application : 29.09.1984

(51) Int. Cl.

C07F 7/02

A61K 7/00

C08L 83/04

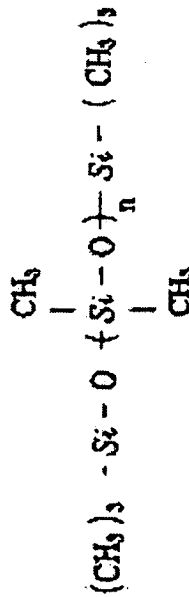
(21)Application number : 58-047033 (71)Applicant : SHISEIDO CO LTD
(22)Date of filing : 23. 03. 1983 (72)Inventor : HACHIMAN YOSHIO
UEHARA KEIICHI
SAITO TSUTOMU
MIYASHITA YOKO
TANAKA HIROSHI

(54) POLYSILOXANE AND COMPOUNDED COSMETIC THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: A polysiloxane composition, containing a high-molecular weight dimethylpolysiloxane without the above-mentioned compound of a low molecular weight, having a low viscosity, and suitable for use as a solid cosmetic without irritation to the skin, etc., and extremely safe for the human body.

CONSTITUTION: A composition, containing a high-molecular weight dimethylpolysiloxane of the formula (n is 4W25) substantially without low-molecular weight dimethylpolysiloxane of the formula (n is 0W3), and having 3W10cSt viscosity.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願 公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-172495

⑬ Int. Cl.³

C 07 F 7/02

A 61 K 7/00

C 08 L 83/04

識別記号

庁内整理番号

7118-4H

7306-4C

⑭ 公開 昭和59年(1984) 9 月29日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ ポリシロキサンとその配合化粧品

⑯ 特 願 昭58-47033

⑰ 出 願 昭58(1983) 3 月23日

⑱ 発 明 者 八幡佳夫

横浜市港北区新羽町1050番地株

式会社資生堂研究所内

⑲ 発 明 者 植原計一

横浜市港北区新羽町1050番地株

式会社資生堂研究所内

⑳ 発 明 者 齊藤力

横浜市港北区新羽町1050番地株

式会社資生堂研究所内

㉑ 発 明 者 宮下洋子

横浜市港北区新羽町1050番地株

式会社資生堂研究所内

㉒ 発 明 者 田中浩

横浜市港北区新羽町1050番地株

式会社資生堂研究所内

㉓ 出 願 人 株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号

㉔ 代 理 人 弁理士 土居三郎

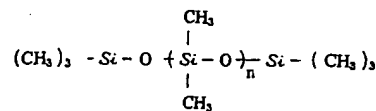
明 細 書

1. 発明の名称

ポリシロキサンとその配合化粧品

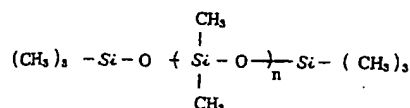
2. 特許請求の範囲

(1) 下記式



において n が 4 ~ 25 の範囲にある高分子量ジメチルポリシロキサンを含み n が 0 ~ 3 の範囲にある低分子量ジメチルポリシロキサンを実質上含まず、かつ、粘度が 3 ~ 10 cs (センチストークス) である低粘度ジメチルポリシロキサン組成物。

(2) 固型油分を含む油成分と、粉末成分とを主成分とする化粧品組成物に、下記式



において n が 4 ~ 25 の範囲にある高分子量ジメチルポリシロキサンを含み n が 0 ~ 3 の範囲にある低分子量ジメチルポリシロキサンを実質上含まず、かつ、粘度が 3 ~ 10 cs (センチストークス) である低粘度ジメチルポリシロキサン組成物を配合してなる固型化粧品。

(3) 主成分が油成分 35 ~ 70 重量% 及び粉末成分 30 ~ 65 重量% からなる特許請求の範囲(2)の固型化粧品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高分子量ジメチルポリシロキサンを含み低分子量のそれを実質上含まない皮膚刺激性等のない人体に極めて安全な低粘度ジメチルポリシロキサン組成物に関する。また、本発明は、前記の低粘度ジメチルポリシロキサン組成物を配合した人体安全性の極めて高い固型化粧品に関する。

従来、ジメチルポリシロキサンで総称される油状物は、シリコーンオイルの1種として

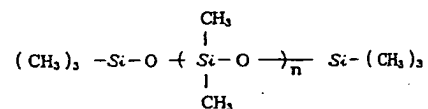
知られ、繊維処理剤、電気絶縁油、離型剤、消泡剤等として広い分野で使用されている。ジメチルポリシロキサンはジメチルシロキサン構造を有する化合物ないしその組成物であり、組成分布の違いにより0.65~100,000 csの広範囲にわたる粘度のものがあり、これら各種粘度のものが市販されている。

化粧品分野でもジメチルポリシロキサンは種々の用途に用いられており、特に3~10 csの低粘度のジメチルポリシロキサンはメイクアップ用油性固型化粧料に配合されている。この油性固型化粧料は、例えば固型油分を含む油成分35~70重量%及び粉末成分30~65重量%を主成分としたものであるが、このものは、油分の作用により使用時皮膚をしつとりさせ、秋期、冬期に肌の乾燥を防ぎ皮膚生理上優れており、秋から冬にかけての化粧料として賞用されている。そして、この化粧料に前記のような低粘度のジメチルポリシロキサンを配合すると、使用時の

びがよくなるので、最近はこのような配合の油性固型化粧料が多く使用されるようになってきている。

ところで、本発明者らは、化粧料に関する人体安全性確保の見地から前記化粧料に配合する低粘度ジメチルポリシロキサンについて厳格な試験を行つたところ、後述するように、このものに皮膚刺激性等の欠点があることがわかつた。そこで研究を進めた結果、低粘度ジメチルポリシロキサンに含まれている特定の低分子量ジメチルポリシロキサンが皮膚刺激性等の原因であり、この低分子量部分を除いた粘度3~10 csの低粘度ジメチルポリシロキサンが皮膚刺激性等の欠点がなく人体に完全に安全であり、また、これを配合した固型化粧品も同様に安全であり、加えて、のびも良好であることを見出した。

さらに、本発明者らは次のような知見を得ている。すなわち、一般に低粘度ジメチルポリシロキサンを配合した油性固型化粧料は、



粉末を加熱溶解した油分中に加え溶融した状態でコンパクト中皿等に流し込んで冷却固化し、必要なときには低圧プレスして製造されるが、従来の粘度3~10 csの低粘度ジメチルポリシロキサンを用いると、時間経過に伴い中皿と内容の間に隙間があいて内容が中皿から抜け出たり、外観を損傷したりすることがあつた。しかし、低分子量部分を除いた粘度3~10 csの低粘度ジメチルポリシロキサンを用いると前記の製造上のトラブルが解消する。

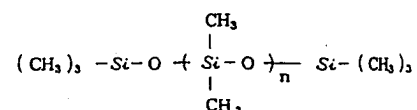
また、低分子量部分を除いた粘度3~10 csの低粘度ジメチルポリシロキサンが、化粧料以外の用途においても安全に使用できるほか、粘度3~10 csの従来のものに期待されると同じ低粘度ジメチルポリシロキサン本来の効能を発揮することもわかつた。

本発明は以上の知見に基づき完成されたものであり、次の二つである。

(1) 下記式

においてnが4~25の範囲にある高分子量ジメチルポリシロキサンを含みnが0~3の範囲にある低分子量ジメチルポリシロキサンを実質上含まず、かつ、粘度が3~10 cs(センチストークス)である低粘度ジメチルポリシロキサン組成物。

(2) 固型油分を含む油成分と、粉末成分とを主成分とする化粧料組成物に、下記式



においてnが4~25の範囲にある高分子量ジメチルポリシロキサンを含みnが0~3の範囲にある低分子量ジメチルポリシロキサンを実質上含まず、かつ、粘度が3~10 cs

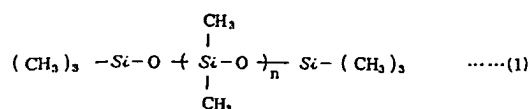
(センチストークス)である低粘度ジメチルポリシロキサン組成物を配合してなる固型化粧料。

本発明の低粘度ジメチルポリシロキサンは、皮膚刺激性等がなく人体安全性が高く、種々の用途に使用されて本来の性能を発揮できるから、極めて有用である。

また、本発明の固型化粧料は、人体安全性が高く、のびが良好であり、系の安全性もよく、また、製造時に内容物が中皿から抜け出たり製品外観が損傷されたりするトラブルを起さないから、極めて価値が高い。

以下、本発明の構成について述べる。

本発明の低粘度ジメチルポリシロキサン組成物は下記式



において n が 4 ~ 25 の範囲にある高分子量

る。

組成物の粘度が 3 cs 未満であるものは、 M_2D_3 以下 (M_2 , M_2D_1 , M_2D_2 , M_2D_3) を必ず含み皮膚安全性に欠け好ましくない。また、10 cs を超える粘度のものはのびが重くなり使用性がよくない。

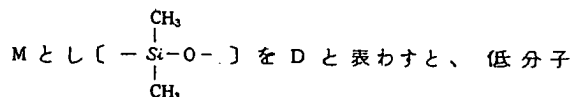
本発明の組成物が高い人体安全性を有することは次の実験結果から確認することができる。

本発明の組成物、分留除去した $M_2 \sim M_2D_3$ のそれぞれについて、後記 FDA 法 (米国食品医薬品局法) に準じた方法によつて皮膚一次刺激値を調べたところ、次表の結果を得た。

試料	本発明組成物	M_2 mp 100.5℃	M_2D mp 153℃	M_2D_2 mp 194℃	M_2D_3 mp 229℃
粘度 (cs)	5.8	0.65	1	1.5	2
S	0	4.4	3.9	0.2	0.1

ジメチルポリシロキサンを含み n が 0 ~ 3 の範囲にある低分子量ジメチルポリシロキサンを実質上含まないものである。

便宜上、式 (1) において $[(CH_3)_2-Si]$ を



量ジメチルポリシロキサンは、 n が 0 ~ 3 である場合に対応して、それぞれ M_1 , M_2D_1 , M_2D_2 , M_2D_3 と表示でき、以下の説明ではこのような表示によることがある。

本発明の組成物は、例えば市販の粘度 3 ~ 10 cs の低粘度ジメチルポリシロキサンから低分子量の M_2 , M_2D_1 , M_2D_2 , M_2D_3 を揮発性の差 (分子量の低いものほど揮発性は大きくなる。) を利用して分留により除去して得ることができる。例えば 29 ~ 56℃ / 1 mm Hg (油浴温度 120 ~ 138℃) で留出するものを除去すれば所望の高分子量ジメチルポリシロキサンのみを含んだ所望粘度のものが得られ

(注) S : 皮膚一次刺激値

試料 : シリコン KF-96L (信越化学社製) を分留したもの

数値の評価 : 0 ~ 2 未満 殆んど刺激性なし
2 ~ 5 中等度の刺激性あり

この結果によれば、本発明組成物は皮膚一次刺激値が 0 であり皮膚刺激性がないことがわかる。

また、ウサギを使用して眼刺激性の実験及びマウスを使用した急性毒性の実験を行つたが、本発明の組成物はこれらの点でも安全性に問題がなかつた。

FDA 法に準じた方法について説明する。
〔試験法〕 体重 2.3 kg ~ 3 kg の日本白色種ウサギを使用する。電気バリカンにて背部の毛を刈つた 8 羽のウサギを 4 羽づつ 2 群に分け、1 群はそのまま (Intact Skin)、他の

1 群は被験部位にすり傷を作り (Abraded Skin)、固定器に固定する。

被験物質を 0.3 ml、直径 2.5 cm のリント布のついた動物テスト用絆創膏を用いて皮膚に貼布する。

24 時間後に絆創膏を取り除き、皮膚の反応を判定基準に従って紅斑と浮腫の度を記入する。72 時間後に再び判定を行う。

〔判定〕

(1) 紅斑及び痂皮の形成

紅斑の全く認められないもの……………0
僅かな紅斑が認められるもの……………1
明らかな紅斑が認められるもの……………2
強い紅斑が認められるもの……………3
強い紅斑に僅かな痂皮の認められるもの4

(2) 浮腫の形成

浮腫の認められないもの……………0
非常に僅かな浮腫の認められるもの……………1
僅かな浮腫の認められるもの……………2
中等度の浮腫の認められるもの……………3

安全性が極めて高く、のびが良好で使用性がよい。

本発明における油成分に含まれる固型油分は融点 40℃ 以上のものであり、高級アルコール、高級脂肪酸、炭化水素、天然ロウをはじめとする各種エステル、天然油脂をはじめとする各種グリセライドのうち、融点 40℃ 以上のものが、1 種あるいは 2 種以上、任意に選ばれて使用される。これらの固型油分の例としては、例えばセチルアルコール、ステアシルアルコール、ステアリン酸、ベヘニン酸、固型パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレン末、キャンデリラロウ、ビースワックス、カルナバロウ、バリコワックス、硬化ヒマシ油を挙げることができる。固型油分の配合量は該固型化粧料の 1.0 ~ 60.0 重量% ~~以下、半に 5 と称す~~ である。1.0 重量% より少ないと、固型油分特有の硬さが失われて、固型化粧料の表面が軟らかくなり過ぎ、60.0 重量% を超えると

(大体 1 mm 程度)

強い浮腫の認められるもの……………4
(1 mm 以上及び貼布範囲以外にはみ出す)
無傷皮膚、有傷皮膚各 4 羽についての 24、72 時間後の紅斑(痂皮)及び浮腫の形成の判定の平均値とを加え、これを動物検体数 4 で割った平均値で、動物皮膚一次刺激性の評価を表わす。

次に、第二の本発明は、固型油分を含む油成分と粉末成分とを主成分とする化粧料組成物に、前記第一の本発明の低粘度ジメチルポリシロキサン組成物を配合した固型化粧料である。

ここに固型化粧料とは、固型油分を含む油成分が 35 ~ 70 重量%、粉末成分が 30 ~ 65 重量% からなる化粧料である。

本発明において粘度 3 ~ 10 cs の特定組成の低粘度ジメチルポリシロキサン組成物は、化粧料に通常 1 ~ 65 重量% 配合される。本発明の固型化粧料は皮膚刺激性がなく皮膚

逆に表面が硬くなりすぎ、どちらも化粧用具(スポンジやペフ)への化粧料のとれが適当でなくなるので好ましくない。

本発明における油成分には、前記の固型油分のほかに、一般に化粧料に使用される植物油、動物油、鉱物油、合成エステル油等を使用することができる。これらの例としては、例えばオリーブ油、ホホバ油、ヒマシ油、ラノリン及びその誘導体、スクワラン、流動パラフィン、ワセリン、トリメチロールプロパントリイソステアレート、イソプロピルミリステート、グリセロールトリ-2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールテトラ-2-エチルヘキサノエートを挙げることができる。このほか合成シリコン油も例えばポリフェニルメチルシロキサン等は本発明の目的に適合する範囲で使用することができる。固型油分を含めた油成分の配合量は該固型化粧料の 35 ~ 70 重量% である。35 重量% 以下では加熱しても流動性が悪く中皿に流

し込み難い。70重量%を超えると出来上つた固形状化粧料が油っぽくなり、肌につけたとき上すべりするようになり、化粧もちも悪くなる。

本発明で用いられる粉末成分は、一般に化粧品に利用される粉末類で、例えばタルク、マイカ、クレー、カオリン等の体質顔料、酸化チタン、亜鉛華、酸化鉄、群青等の無機顔料、有機顔料及びパール顔料等である。配合量は、30～65重量%で油分（固型油分を含む。）の量によつて決定される。

本発明に係る固形状化粧料には上記の必須成分の他、必要に応じて色素、防腐剤、香料等を配合することができる。

以下、本発明を実施例によつて説明する。

実施例 1

冷却管、攪拌装置を備えた1Lの三つ口フラスコにヘキサメチルジシロキサン (M_2) 162g (1モル)、オクタメチルシクロテトラシロキサン 6822g (2.3モル)、濃硫酸

⑥ カオリン	15
⑦ 酸化チタン	15
⑧ 着色顔料	5
⑨ 香料	1

計 100 部

①、②を混合し、その中に⑤～⑧を添加して混合する。その後③、④を添加して加熱し、混合する。その後、脱気し香料を添加して中皿に充填し、冷却後低圧 (5 kg/cm²) にてプレスして、ファンデーションを得た。

実施例 3

次の処方により、アイシャドーを製造した。

① 実施例 1 で得たジメチルポリシロキサン	38.5 部
② スクワラン	15
③ 活性剤	0.5
④ カルナバロウ	5
⑤ 固型パラフィン	5
⑥ マイカ	15

4.9g (0.05モル) を仕込み、窒素雰囲気下 50℃ で約 3 時間加熱反応させる。反応終了後、5g の水を入れ、さらに 30 分間攪拌する。これを 5% Na_2CO_3 水溶液で洗浄し、洗液が中性になるまで水洗する。

次に、95℃/20mmHg 下で低沸分 (M_2D_4 以下) を留去し、蒸留残分 7.95g を得た。ガスクロマトグラフィ分析の結果、このものは $M_2D_5 \sim M_2D_{13}$ を 95% 以上含み、粘度が 5.8 cs (25℃) であった。

実施例 2

下記の処方により、ファンデーションを製造した。

① 実施例 1 で得たジメチルポリシロキサン組成物	27 部
② 活性剤	5
③ カルナバロウ	2
④ 固型パラフィン	10
⑤ マイカ	20
⑦ 着色顔料	10
⑧ パール顔料	10
⑨ 香料	1

計 100 部

①②③を混合し、その中に⑥⑦⑧を添加して混合する。その後④⑤を添加して、加熱し混合する。その後脱気し香料を添加して中皿に充填して、アイシャドーを得た。

実施例 4

次の処方により、ほほ紅を製造した。

① 実施例 1 で得たジメチルポリシロキサン組成物	35 部
② イソプロピルミリステート	5
③ 活性剤	3
④ カルナバロウ	5
⑤ 固型パラフィン	1
⑥ マイカ	35
⑦ 着色顔料	5
⑧ パール剤	10

計 100 部

①②③を混合し、その中に⑥⑦⑧を添加して混合する。その後④⑤を添加して加熱し混合する。その後脱気し香料を添加して中皿に充填して、ほほ紅を得た。

以上、実施例2～4で得られた固型状化粧料^料はいずれも皮膚刺激性なく人体に安全であり、また、経時における物質安定性が良好であつて、製造時内容と中皿との間に隙間を生ずることがなく内容が抜け出たり製品外観を損傷することがない。

特許出願人 株式会社 資 生 堂

代理人 弁理士 土 居 三 郎